

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

10/019488

EP00/5377



REC'D	25 JUL 2000
WIPO	PCT

EU

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 199 29 947.1
Anmeldetag: 29. Juni 1999
Anmelder/Inhaber: Deutsche Automobilgesellschaft mbH,
Braunschweig/DE
Bezeichnung: Zelle für die elektrochemische Speicherung
von Energie
IPC: H 01 M 4/70

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Anmeldung.

München, den 08. Juni 2000
 Deutsches Patent- und Markenamt
 Der Präsident
 Im Auftrag

Welle

Deutsche Automobilgesellschaft mbH
Braunschweig

FTP/P js-mw
23.06.1999

~~Zellen für die elektrochemische Speicherung von Energie~~

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Zelle für die elektrochemische Speicherung von Energie in bipolarer Bauweise mit positiven Nickeloxidelektroden und Wasserstoff speichernden negativen Elektroden, welche durch hydrophile Separatoren voneinander getrennt sind sowie mit einer alkalischen Elektrolytmischung. Derartige Zellen finden Verwendung in Nickel/Metallhydrid-Batterien.

Batterien bzw. Akkumulatoren zur Aufspeicherung von elektrischer Energie in Form von chemischer Energie, die dann wieder als elektrische Energie entnommen werden kann, sind schon seit Ende des vorigen Jahrhunderts bekannt. Auch heute noch weit verbreitet ist der Bleiakkumulator. Bei ihm bestehen die Elektroden oder Platten aus dem aktiven Material, das der eigentliche Energiespeicher ist, und einem Bleiträger (Gitter), der das aktive Material aufnimmt. Daneben existieren Batterien mit alkalischen wässrigen Elektrolyten.

Seit etwa 15 Jahren gibt es Akkumulatoren mit einem neuen Elektrolytentyp, der unter dem Begriff Faserstrukturgerüst-Elektrode bekannt geworden ist. Derartige Elektroden und Verfahren zu ihrer Herstellung sind z.B. in den DE 40 40 017 C2, DE 41 03 546 C2, DE 38 22 197 C1, DE 40 04 106 C2, DE 39 35 368 C1, DE 36 32 351 C1, DE 36 32 352 C1, DE 41 04 865 C1 und DE 42 25-708 C1 offenbart.

Alle diese galvanischen Elemente bestehen im wesentlichen aus den energiespeichernden Elektroden positiver und negativer Polarität, dem Elektrolyten, dem Scheider zwischen den Elektro-

den, dem Zellen oder Batteriegefäß und den stromführenden, verbindenden inaktiven Teilen, wie z.B. die Zu- und Ableitungen des Stromes zu und von den Elektroden. Darunter fallen auch Trägermaterial, Stromableiterfahnen, Pole, Polbrücken, Polschrauben, Unterlegscheiben und Polverbinder.

Gegenüber einer solchen Bauweise unterscheidet sich die Stapel- oder bipolare Bauweise. Bei der bipolaren Bauweise sind zahlreiche Subzellen vorgesehen. Jede Subzelle besitzt eine positive Elektrode, einen Separator und eine negative Elektrode, wobei die beiden Elektroden durch den Separator getrennt werden. Zwischen je zwei Subzellen befindet sich eine Trennwand, die sowohl für die elektrolytische Trennung der Subzellen, als auch die elektrische Leitung zwischen der Positiven und Negativen sorgt. Dazu werden die aufeinandertreffenden Flächen einer Trennwand und der entsprechenden positiven oder negativen Elektrode unter einer im Betrieb wechselnden Anpreßkraft großflächig kontaktiert. Dabei fließt der Strom in Querrichtung zu den Elektroden, nämlich über eine der Hauptflächen einer Elektrode. Somit existieren für den elektrischen Strom kurze Wege. Durch eine solche Bauweise wird die spezifische Energie gesteigert, da der hohe Materialeinsatz für die Stromableitung minimiert wird. Es entfallen nämlich die inaktiven Bauteile, die sonst zur elektrischen Stromleitung benötigt werden.

Der schematische Aufbau und die Funktionsweise einer mehrzelligen Batterie in Pile-Bauform ist z. B. dem Batterie-Lexikon von Hans-Dieter Jaksch, Pflaum-Verlag München, S.442 zu entnehmen.

Eine Wasserstoff speichernde negative Elektrode ist bspw. in der DE 37 02 138 A1 und in der DE-OS 27 27 200 beschrieben.

Problematisch bei diesen Zellen ist, daß in Ruhephasen kein Ladungsausgleich in allen negativen Elektroden der Zelle möglich ist. Um dies zu erreichen, benötigt man vielmehr Hilfselektroden oder besondere Mehrschichtelektroden.

Es ist daher die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine Zelle der oben genannten Art bereitzustellen, bei der mit möglichst geringem Aufwand der Ladungsausgleich in den negativen Elektroden möglich ist.

Die Lösung besteht in einer Zelle mit den Merkmalen des Anspruchs 1. Erfindungsgemäß ist also vorgesehen, daß eine oder mehrere negative Elektroden mit einem gasdurchlässigen Transportelement zum Transport der Gase der Zellatmosphäre versehen sind.

Die Gase der Zellatmosphäre, nämlich Wasserstoff und Sauerstoff, erfüllen diese Transportelemente und erreichen die nur teilweise elektrolytgefüllten Poren in den Elektroden. Der Sauerstoff wird dort schnell reduziert bzw. reagiert mit dem im Überschuß vorhandenen Wasserstoff zu Wasser. Der gasförmige Wasserstoff reagiert bis zum thermodynamischen Gleichgewicht mit der speichernden Legierung. Auf diese Weise wird in Ruhephasen ein Ladungsausgleich in allen negativen Elektroden der Zelle erreicht. Die Zelle kann sogar umgepolt werden, da der nun an der Nickeloxidelektrode sich entwickelnde Wasserstoff über die Gasphase die Transportelemente und damit die negativen Elektroden erreicht und dort oxidiert wird. Durch einen zeitlich unbegrenzt fliessenden Entladestrom, z. B. bei etwa -0,2 V Zellspannung kann dieser Ablauf nachgewiesen werden.

Vorteilhafte Weiterbildungen ergeben sich aus den Unteransprüchen. Bei hochbelastbaren Zellen mit Elektrodendicken unter 0,5 mm sind bevorzugt die äußen negativen Elektroden durch ein Transportelement flankiert. Daher verlaufen die soeben beschriebenen Ausgleichsvorgänge relativ langsam.

Bei Zellen mit dickeren Elektrode ist es von Vorteil, wenn eine oder mehrere negative Elektroden in zwei Teile geteilt sind, wobei die beiden Teile durch ein hydrophobes gasdurchlässiges Transportelement voneinander getrennt sind. Dadurch verlaufen die soeben beschriebenen Ausgleichsvorgänge relativ schnell.

Vorzugsweise ist in der Abfolge von mehreren positiven und negativen Elektroden jede zweite negative Elektrode in zwei Teile geteilt. Die beiden Teile der geteilten negativen Elektroden weisen vorteilhafterweise die halbe Dicke bzw. die halbe Kapazität der ungeteilten negativen Elektroden auf.

Das Transportelement ist bspw. eine hydrophobe Vliesschicht, vorzugsweise aus elektrolytabweisenden Polypropylenfasern.

Die positiven Elektroden sind vorzugsweise Faserstrukturgerüstelektroden, während die negativen Elektroden Wasserstoff speichernde Elektroden sind. Die Separatoren bestehen vorzugsweise aus Polyamid-Faservlies oder aus hydrophilem Polypropylen-Faservlies.

Die negative Elektrode ist vorzugsweise mit einer speziell eingestellten hydrophoben/hydrophilen Balance ausgestattet. Zu diesem Zweck ist die aktive Masse aus einem Trockenanteil und einem flüssigen Anteil zusammengesetzt. Der Trockenanteil enthält neben einer pulverförmigen Wasserstoff-Speicherlegierung und PTFE auch Ruß; der flüssige Anteil enthält Wasser, einen höheren Alkohol mit 1-6 C-Atomen und Polyethylenglykol. Das PTFE liegt in Form von Fibrillen vor, welche die Körner der Speicherlegierung umhüllen.

Die Rußbeigabe ist wichtig für die Verarbeitbarkeit der Mischung. In der Elektrode fördert es die elektrische Kontaktierung im Mikrobereich und sorgt als Sauerstoffgatter für den Schutz der sauerstoffempfindlichen Speicherlegierung. Das PTFE ist verantwortlich für die hydrophoben Eigenschaften der Elektrode und ermöglicht die Einstellung der Dreiphasengrenze. In den nur teilweise benetzten Poren erfolgt die Reduktion des Sauerstoffs und die Abgabe und Aufnahme des Wasserstoffs in der arbeitenden Zelle. Die bei der Herstellung der aktiven Masse sich bildenden PTFE-Fibrillen, die sich um die Körner der pulverförmigen Wasserstoff-Speicherlegierung legen, sorgen für die

Bindung und die Gleitfähigkeit im Misch- bzw. Formprozeß. Der höhere Alkohol ist wiederum wichtig für die zeitweise Benetzung des PTFE-Pulvers, da sonst im Mischprozeß keine Verteilung durch Fibrillieren erfolgt.

Durch die PTFE-Komponente ist die fertiggeformte Elektrode durch Lauge nur äußerst schwer benetzbar. Zur Erzielung einer ausreichenden Elektrolytaufnahme wird mit dem Ansatzwasser daher ein hochmolekulares Polyethylenglykol zugeführt.

Auf diese Weise wird erreicht, daß eine hohe spezifische Speicherkapazität und eine gute Leistungsfähigkeit, wie sie z. Bsp. Raney-Nickel-Elektroden aufweisen, kombiniert werden. Die Verwendung einer derartigen Elektrode unterstützt und beschleunigt die beschriebenen Ausgleichsvorgänge in vorteilhafter Weise.

Diese Elektrode ist sehr einfach herzustellen. Die Komponenten werden in einem Mischer bis zur Entstehung einer zusammenhängenden Masse gemischt. Die Masse wird geformt und mit dem Trägermaterial der Elektrode vereinigt. Dabei handelt es sich um eine außerordentliche einfache Prozeßführung.

Im Trockenanteil der aktiven Masse sind etwa 85 - 95 Teile der Speicherlegierung, etwa 2 - 10 Teile Ruß und etwa 3 - 8 Teile PTFE enthalten. Im flüssigen Anteil sind etwa 30 - 70 Volumenteile Wasser und etwa 70 - 30 Volumenteile des höheren Alkohols, sowie etwa 0,05 - 0,2% (bezogen auf den Trockenanteil) Polyethylenglykol enthalten. Vorzugsweise wird ein Polyethylenglykol mit einem Molekulargewicht zwischen ca. 10^5 und 5×10^6 g/mol verwendet. Als höherer Alkohol wird vorzugsweise n-Propanol verwendet. Das Verhältnis des Trockenanteils zum flüssigen Anteil beträgt je nach Rußgehalt etwa zwischen 4:1 und 6:1 auf Gewichtsbasis.

Die Herstellung dieser erfindungsgemäßen Elektrode erfolgt durch Walzen einer teigartigen Masse auf einen strukturierten Träger, wie etwa ein Streckmetall oder Gitternetz. Die teigar-

tige Masse wird in einem ersten Herstellungsschritt durch einen Misch- und Knetprozeß vorgefertigt. Die festen und flüssigen Komponenten werden in einem Kneter bis zur Entstehung einer zusammenhängenden Masse gemischt, beispielsweise in einem stabilen Haushaltskneter. Die PTFE-Partikel werden dabei durch die harten Verbindungskörner fibrilliert und halten die Masse zusammen. Die Formgebung zur Elektrode erfolgt durch Handwalzen oder in einer Walzstraße. Entweder wird ein Fell erzeugt und nach Trocknung mit dem Trägergerüst vereinigt oder die Knetmasse wird direkt auf den Träger aufgetragen und anschließend getrocknet.

.o.o.o.

Deutsche Automobilgesellschaft mbH
Braunschweig

FTP/P js-mw
23.06.1999

Patentansprüche

1. Zelle für die elektrochemische Speicherung von Energie in bipolarer Bauweise mit positiven Nickeloxidelektroden und Wasserstoff speichernden negativen Elektroden, welche durch hydrophile Separatoren voneinander getrennt sind sowie mit einer alkalischen Elektrolytmischung,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
daß eine oder mehrere negative Elektroden mit einem gasdurchlässigen Transportelement zum Transport der Gase der Zellatmosphäre versehen sind.
2. Zelle nach Anspruch 1,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
daß die äußeren negativen Zellen durch je ein Transportelement flankiert werden.
3. Zelle nach Anspruch 1,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
daß eine oder mehrere negative Elektroden in zwei Teile geteilt sind, wobei die beiden Teile durch ein hydrophobes gasdurchlässiges Transportelement voneinander getrennt sind.
4. Zelle nach Anspruch 3,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
daß in der Abfolge von mehreren positiven und negativen Elektroden jede zweite negative Elektrode in zwei Teile geteilt ist.
5. Zelle nach einem der Ansprüche 3 bis 4,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,

daß die beiden Teile der geteilten negativen Elektroden die halbe Dicke bzw. die halbe Kapazität der ungeteilten negativen Elektroden aufweisen.

6. Zelle nach einem der vorhergehenden Ansprüche, durch gekennzeichnet, daß das Transportelement eine hydrophobe Vliesschicht, vorzugsweise aus elektrolytabweisenden Polypropylenfasern ist.

7. Zelle nach einem der vorhergehenden Ansprüche, durch gekennzeichnet, daß die positiven Elektroden Faserstrukturgerüstelektroden sind.

8. Zelle nach einem der vorhergehenden Ansprüche, durch gekennzeichnet, daß die Separatoren aus Polyamid-Faservlies oder aus hydrophilem Polypropylen-Faservlies bestehen.

9. Zelle nach einem der vorhergehenden Ansprüche durch gekennzeichnet, daß sie eine Elektrode mit Speichervermögen für Wasserstoff aufweist, mit einem Trägermaterial, auf welches eine aktive Masse aufgebracht ist, wobei die aktive Masse aus einem Trockenanteil und einem flüssigen Anteil besteht, wobei der Trockenanteil aus einer Mischung aus einer Speicherlegierung für Wasserstoff, Ruß und Polytetrafluorethylen (PTFE) besteht und der flüssige Anteil aus einer Mischung aus Wasser, einem höheren Alkohol mit 1 bis 6 C-Atomen und Polyethylenglycol (PEG) besteht.

10. Zelle nach Anspruch 9, durch gekennzeichnet, daß in der aktiven Masse im Trockenanteil etwa 85 bis 95 Teile der Speicherlegierung für Wasserstoff, etwa 2 bis 10 Teile Ruß und etwa 3 bis 8 Teile PTFE enthalten sind.

11. Zelle nach einem der Ansprüche 9 bis 10,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
daß im flüssigen Anteil etwa 30 bis 70 Volumenteile Wasser und
etwa 70 bis 30 Volumenteile des höheren Alkohols sowie etwa
0,05 bis 0,2% (bezogen auf den Trockenanteil) PEG enthalten
sind.

12. Zelle nach einem der Ansprüche 9 bis 11,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
daß das Verhältnis des Trockenanteils zum flüssigen Anteil etwa
4:1 bis 6:1 beträgt.

.o.0.o.

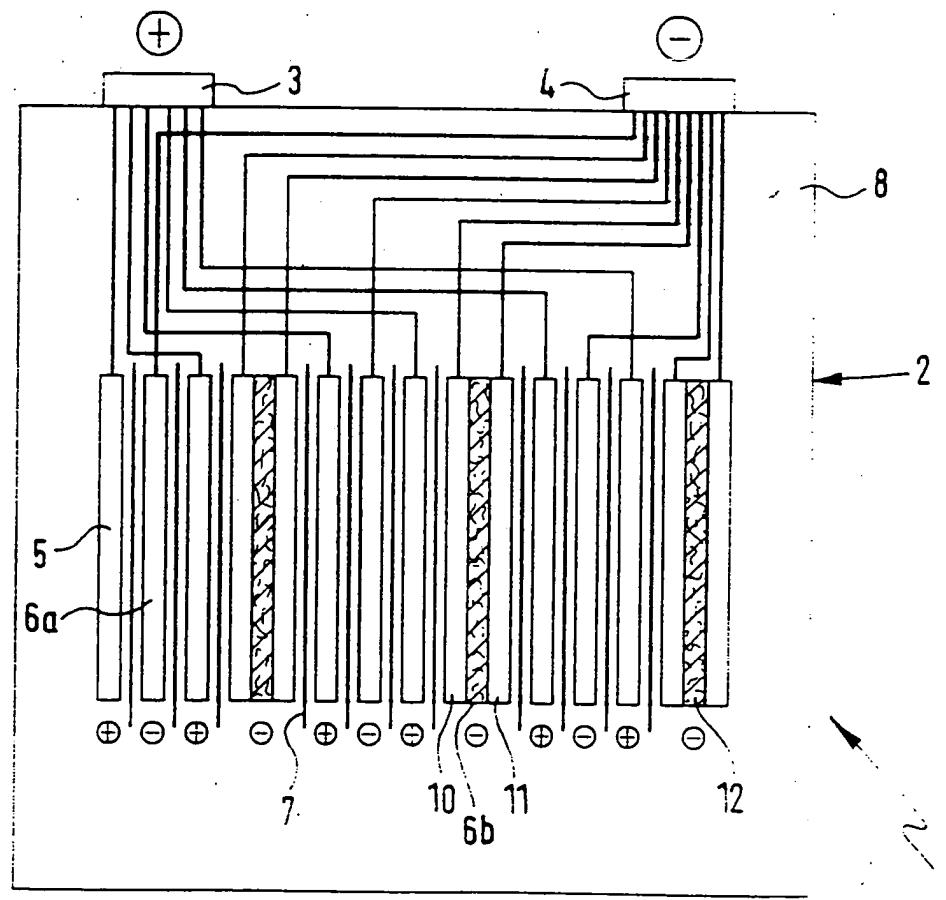


Fig. 1

Deutsche Automobilgesellschaft mbH
Braunschweig

FTP/P js-mw
23.06.1999

Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Zelle für die elektro-chemische Speicherung von Energie in bipolarer Bauweise mit positiven Nickeloxidelektroden und Wasserstoff speichernden negativen Elektroden, welche durch hydrophile Separatoren voneinander getrennt sind sowie mit einer alkalischen Elektrolytmischung. Erfindungsgemäß ist vorgesehen, daß eine oder mehrere negative Elektroden mit einem gasdurchlässigen Transportelement zum Transport der Gase der Zellatmosphäre versehen sind.

• o. o. o.